



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10212283 A**(43) Date of publication of application: **11 . 08 . 98**

(51) Int. Cl. **C07D307/33**
C07C 67/14
C07C 69/63

(21) Application number: **09145325**(22) Date of filing: **03 . 06 . 97**(30) Priority: **27 . 11 . 96 JP 08316411**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(72) Inventor: **IKEMOTO TETSUYA**
MURATA NAOSHI

(54) **PRODUCTION OF**
BETA-HYDROXY-GAMMA-BUTYROLACTONES
AND
BETA-(METH)ACRYOYLOXY-GAMMA-BUTYROL
ACTONES

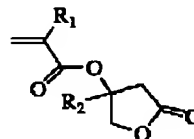
an adhesive, a tacky agent, a resin for an ink, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound by esterifying a bromoacetyl halide with hydroxyacetone or 3-hydroxypropionaldehyde and lactonizing the product.

SOLUTION: A bromoacetyl halide is esterified with hydroxyacetone or 3-hydroxypropionaldehyde by using a basic catalyst to provide 2-oxopropyl bromoacetate or 2-formylethyl bromoacetate. The 2-oxopropyl bromoacetate or the 2-formylethyl bromoacetate is lactonized by using a catalyst to provide the objective β -hydroxy- β -methyl- γ -butyrolactone or β -hydroxy- γ -butyrolactone. By the method, the β -hydroxy- γ -butyrolactones are safely and readily produced, and β -(meth)acryloxy- γ -butyrolactones of the formula (R_1 and R_2 are each H or methyl) are obtained by reacting the β -hydroxy- γ -butyrolactones as a raw material with a (meth)acrylic acid or a (meth)acrylic ester. The compound of the formula is useful as a monomer of a component constituting a coating material,



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212283

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 307/33

C 0 7 D 307/32

Q

C 0 7 C 67/14

C 0 7 C 67/14

69/63

69/63

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-145325

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月3日

(31) 優先権主張番号 特願平8-316411

(32) 優先日 平8(1996)11月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 池本 哲哉

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 村田 直志

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(54) 【発明の名称】 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類および β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン類の製造方法

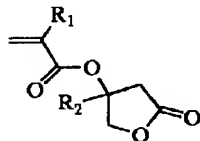
(57) 【要約】

【課題】 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類の安全かつ簡便な製造方法、および β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン類の製造方法を提供する。

【解決手段】 プロモ酢酸ハライドとヒドロキシアセトンあるいは3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドとをエステル化し、プロモ酢酸2-オキシプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルを得た後、ラクトン化させて β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類を得る。さらに、得られた β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン類に(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸、あるいは(メタ)アクリル酸エステルを反応させて β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン類を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロモ酢酸ハライドとヒドロキシアセトンあるいは3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドとのエステル化により、プロモ酢酸2-オキソプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルを得た後、ラクトン化させてβ-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトンあるいはβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンを得るβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の製造*



(式中、R₁、R₂はそれぞれ水素原子またはメチル基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

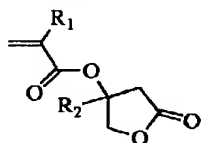
【発明の属する技術分野】本発明はβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法、および、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジンなどの構成成分モノマーとして有用なβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類の前駆体等に用いられるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法としてはグリシドールと一酸化炭素を高温高压下、貴金属触媒を触媒として反応させる方法(米国特許第4968817号)、3-ブテン酸を白金触媒下過酸化水素を作用させ、エポキシ化した後水和し、さらにラクトン化する方法(Angew. chem., Int. Ed. Eng 994-1000(1966))等が知られているが、何れも爆発等の危険性をはらんだ方法で安全な製造方法とは言い難かった。

【0003】このようにβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の製造が困難であったので、これを原料とするβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類は、様々な用途への利用が期待されているにもかかわらず、一般的に使用されていなかった。

【0004】また、このような理由からβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の安全かつ簡便に製造する方法、およびβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類を製造する方法の出現が望まれていた。 ※



(式中、R₁、R₂はそれぞれ水素原子またはメチル基を示す)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の方法において、β-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類と称するβ-ヒドロキシ

* 方法。

【請求項2】 請求項1の方法により得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類に(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸、あるいは(メタ)アクリル酸エステルを反応させる一般式(1)で示されるβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法。

【化1】

(1)

※【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、β-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の安全かつ簡便な製造方法、および、かかる製造方法により得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類を用いる、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジンなどの構成成分モノマーとして有用なβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、プロモ酢酸ハライドとヒドロキシアセトンあるいは3-ヒドロキシプロピオンアルデヒドとのエステル化により、プロモ酢酸2-オキソプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルを得た後、ラクトン化させてβ-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトンあるいはβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンを得るβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法である。

【0007】さらに、本発明は、上記の方法により得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類に(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸、あるいは(メタ)アクリル酸エステルを反応させる一般式(1)で示されるβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類の製造方法である。

【0008】

【化2】

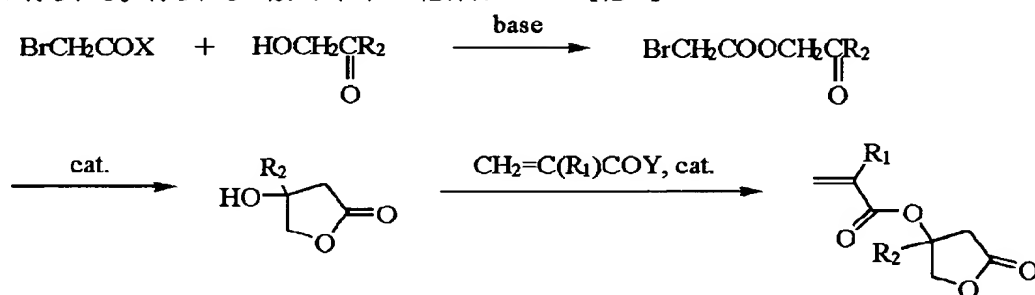
(1)

β-メチル-γ-ブチロラクトンあるいはβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンを製造するためには、まず、プロモ酢酸ハライドとヒドロキシアセトンまたは3-ヒ

ドロキシプロピオンアルデヒドを塩基触媒によりエステル化させてプロモ酢酸2-オキソプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルを得る。ここで使用されるプロモ酢酸ハライドは、プロモ酢酸クロライドまたはプロモ酢酸プロマイドのいずれかであり、いずれも好適に用いることができる。エステル化反応に使用する塩基触媒としては、生成する酸を中和するものであれば特に限定されないが、例えばトリエチルアミン、ピリジン、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。エステル化の際の反応温度は通常-80~100℃である。得られるプロモ酢酸2-オキソプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルは必要に応じて常法により精製してもよい。

【0010】次に、得られたプロモ酢酸2-オキソプロピルエステルあるいはプロモ酢酸2-ホルミルエチルをラクトン化させて、β-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類を得る。ラクトン化反応に使用する触媒は特に限定されないが、例えば亜鉛、マグネシウム、インジウム等が挙げられる。ラクトン化反応の際の反応温度は通常-20~100℃である。得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類は必要に応じて常法により精製してもよい。

【0011】このようにして得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類を(メタ)アクリル酸クロリドまたは(メタ)アクリル酸とエステル化、あるいは(メタ)アクリル酸エステルとエステル交換させることにより一般式(1)で示されるβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類(以下一般式(1)の化合物という)が得られる。得られる一般式(1)の化合物*



(式中、Xは塩素原子または臭素原子を示し、Yは水酸基、アルコキシ基、または塩素原子を示し、R₁、R₂はそれぞれ水素原子またはメチル基を示す)

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。実施例における分析はガスクロマトグラフィー(以下GCという)および、NMRにより行った。

【0018】純度はGCのピーク面積から次式により算出した。

$$\text{純度}(\%) = (\text{A}/\text{B}) \times 100$$

ここで、Aは目的生成物のピーク面積、Bは全ピーク面積の合計を表す。

*は必要に応じて常法により精製してもよい。

【0012】(メタ)アクリル酸クロリドでエステル化するには通常塩基触媒が使用される。塩基触媒は生成する酸を中和するものであれば特に限定されないが、例えばトリエチルアミン、ピリジン、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。このときの反応温度は通常-80~100℃である。

【0013】(メタ)アクリル酸でエステル化するには通常縮合剤が使用される。縮合剤は一般的なエステル化用縮合剤であれば特に限定されないが、例えば、N、N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、プロパンホスホン酸無水物等が挙げられ、この際には4-ジメチルアミノピリジンやトリエチルアミン等のアミン系塩基を併用してもよい。なお、このときの反応温度は通常-30~100℃である。

【0014】(メタ)アクリル酸エステルとエステル交換するには通常のエステル化触媒が使用される。触媒は一般的なエステル交換反応用触媒であれば特に限定されないが、例えば、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラメトキシチタンなどのテトラアルコキシチタン類、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシドなどのジアルキル錫オキシド類などが挙げられる。なお、このときの反応温度は通常-30~100℃である。

【0015】すなわち、本発明において一般式(1)の化合物は下記に示す化学反応式により製造される。

【0016】

【化3】

【0019】また、実得収率は次式により算出した。

$$\text{実得収率}(\%) = (\text{C}/\text{D}) \times 100$$

ここで、Cは目的生成物のモル数(不純物を含む目的生成物の重量に純度を乗じ、目的生成物の分子量で除して算出)、Dは基準となる原料のモル数を表す。

【0020】【実施例1】β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクTONの合成

(1)プロモ酢酸2-オキソプロピルエステルの合成
攪拌機、滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコに、ヒドロキシアセトン33.3g

(0.45mol)、トリエチルアミン55g(0.55mol)、乾燥THF500mlを仕込み、氷冷下、プロモ酢酸ブロミド100g(0.5mol)を滴下した。反応液の内温は15℃まで上昇した。1時間攪拌した後、反応液に飽和炭酸水素ナトリウム500mlを加え、酢酸エチル500mlで2回抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム500mlで1回、1N塩酸500mlで2回、水500mlで1回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒をエバポレーターで留去し、粗プロモ酢酸2-オキソプロピルエステル39.61gを得た。これを減圧蒸留し、プロモ酢酸2-オキソプロピルエステルを30.18g(0.145mol)得た。

【0021】プロモ酢酸2-オキソプロピルエステルの純度は94%、実得収率は32.3%(ヒドロキシアセトン基準)であった。生成物の¹H-NMRのスペクトルデータは以下のとおりであった。

¹H-NMR(CDCl₃) 2.19(3H, s), 3.97(2H, s), 4.75(2H, s)

【0022】(2) β-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラク톤の合成

亜鉛粉末を1N塩酸水溶液中で5分間攪拌し、ろ過、水洗浄、アセトン洗浄、エーテル洗浄し、オイルポンプで乾燥することにより亜鉛触媒を得た。攪拌機、滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコに、亜鉛触媒7g、乾燥THF200mlを仕込み、65~68℃で加熱還流させた。プロモ酢酸2-オキソプロピルエステル20g(純度94%、0.096mol)を滴下漏斗からゆっくり滴下した。還流が激しくなり、溶液が緑色に変化した。1時間滴下し、1時間30分反応させた後、飽和塩化アンモニウム水溶液200mlに氷冷下反応液を加えた。酢酸エチル200mlで3回抽出し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液50mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、β-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン3.80g(0.033mol)を得た。

【0023】β-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラク톤の純度は87%、実得収率は34.4%(プロモ酢酸2-オキソプロピルエステル基準)であった。生成物の¹H-NMRのスペクトルデータは以下のとおりであった。

*¹H-NMR(CDCl₃) 1.48(3H, s), 2.55(1H, d, J=17.69Hz), 2.64(1H, d, J=17.69Hz), 3.73(1H, br), 4.14(1H, d, J=9.72Hz), 4.27(1H, d, J=9.72Hz)

【0024】(3) β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラク톤の合成

攪拌機、滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコにβ-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン3.48g(純度87%、0.03mol)、トリエチルアミン3.9g(0.039mol)、乾燥ジクロロメタン50mlを仕込み、氷冷攪拌した。ここに、メタクリル酸クロリド3.66g(0.035mol)をゆっくり滴下した。反応液は白濁し、7℃まで温度が上昇した。3時間氷冷下で攪拌した。反応液に、氷冷下、飽和炭酸水素ナトリウム200mlを加え有機相を分離後、さらにジクロロメタン100mlで1回抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液50mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒留去後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン3.24g(0.0168mol)を得た。

【0025】β-メタクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラク톤の純度は95%、実得収率は56%(β-ヒドロキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン基準)であった。生成物の¹H-NMRのスペクトルデータは以下のとおりであった。

¹H-NMR(CDCl₃) 1.73(3H, s), 1.92(3H, s), 2.72(1H, d, J=17.96Hz), 3.07(1H, d, J=17.96Hz), 4.33(1H, d, J=10.26Hz), 4.62(1H, d, J=10.26Hz), 5.62(1H, s), 6.09(1H, s)

【0026】

【発明の効果】本発明の方法によれば、β-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類を安全かつ簡便に製造することができる。さらに、かかる製造方法により得られるβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン類を用いて、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジンなどの構成成分モノマーとして有用なβ-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン類を製造することができる。